УДК 541.182

ТЕОРИЯ ОБРАТНОГО ОСМОСА НА МЕМБРАНЕ ИЗ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ. ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЕБАЯ

Жарких Н. И., Шилов В. Н.

Теория обратного осмоса привлекает внимание многих исследователей. Появившиеся в последнее время работы [1—3] посвящены построению общей теории обратного осмоса, не конкретизирующей вида потенциала поверхностных сил, ответственного за разделение. В [4—6] изучается так называемый электрохимический механизм обратного осмоса, в котором задержка ионов объясняется их взаимодействием с заряженными стенками мембраны. Можно выделить два уровня теории — гомогенный и гетерогенный. В рамках первого уровня [1, 2] мембрана рассматривается как некий континуум, которому приписываются равновесные свойства и кинетические характеристики, и они являются параметрами при решении задачи об обратноосмотическом опреснении.

На гетерогенном уровне в рассмотрении уже фигурирует структура порового пространства мембраны и параметры гомогенной модели рассчитываются как функции величин, характеризующих поверхность раздела матрица мембраны — поровый раствор, характеристик порового раствора и геометрических характеристик порового пространства. До сих пор последовательное рассмотрение на гетерогенном уровне было проведено только для модели прямых капилляров [4, 5]. Эта модель неполно, грубо отражает геометрические свойства реального порового пространства мембраны, и для более полного учета указанных выше факторов необходимо сформулировать такую модель геометрии капилляров мембраны, которая явно учитывала бы неоднномерность течения. Простейшей моделью такого рода является, по-видимому, диафрагма из сферических дисперсных частиц. Величина обратноосмотического опреснения будет значительной только в том случае, если слои измененной концентрации в поровом пространстве перекрываются. Поэтому для описания обратного осмоса необходимо рассматривать концентрированную диафрагму. Таким образом, модель должна давать возможность рассматривать процессы переноса, когда объемная доля частиц соизмерима с объемной долей при их плотной упаковке.

При формулировке задачи в общем виде для порового пространства мембраны необходимо решать систему из уравнения гидродинамики, уравнений непрерывности потоков ионов и уравнения Пуассона. Эти уравнения должны решаться с граничными условиями на поверхности частиц, отражающими их непроницаемость для компонентов раствора и задающими (если принять электрохимический механизм) электрический потенциал или заряд поверхности. Кроме того, на поверхностях, ограничивающих мембраны снаружи, нужно задать соотношение между термодинамическими силами и потоками, соответствующими условиям проведения эксперимента по обратному осмосу.

Однако точное решение этой задачи даже для диафрагмы, представляющей собой правильную решетку сферических частиц при конечной объемной доле сфер, по-видимому, невозможно. Малоэффективным и очень сложным даже при решении задачи о гидродинамической проницаемости мембраны (гораздо более простой, чем задача об обратном осмосе) является также применение регулярных приближенных методов, основанных на разложении решения в ряд по объемной доле.

Наиболее эффективным методом для описания гидродинамической проницаемости концентрированной диафрагмы из сфер оказалось применение так называемой ячеечной модели, которая в [7] была обобщена таким образом, что на ее основе стало возможным рассмотрение не только гидродинамических, но и других кинетических характеристик концентрированной диафрагмы из сфер и, что особенно существенно — рассмотрение перекрестных кинетических коэффициентов.

В ячеечной модели (рис. 1) рассмотрение диафрагмы заменяется рассмотрением сферической ячейки радиуса b, в центре которой находится частица радиуса a. При этом радиус ячейки выбирается таким образом, чтобы отношение объема частицы к объему ячейки было равно объемной доле α частиц в диафрагме

$$\alpha = \left(\frac{a}{b}\right)^3.$$

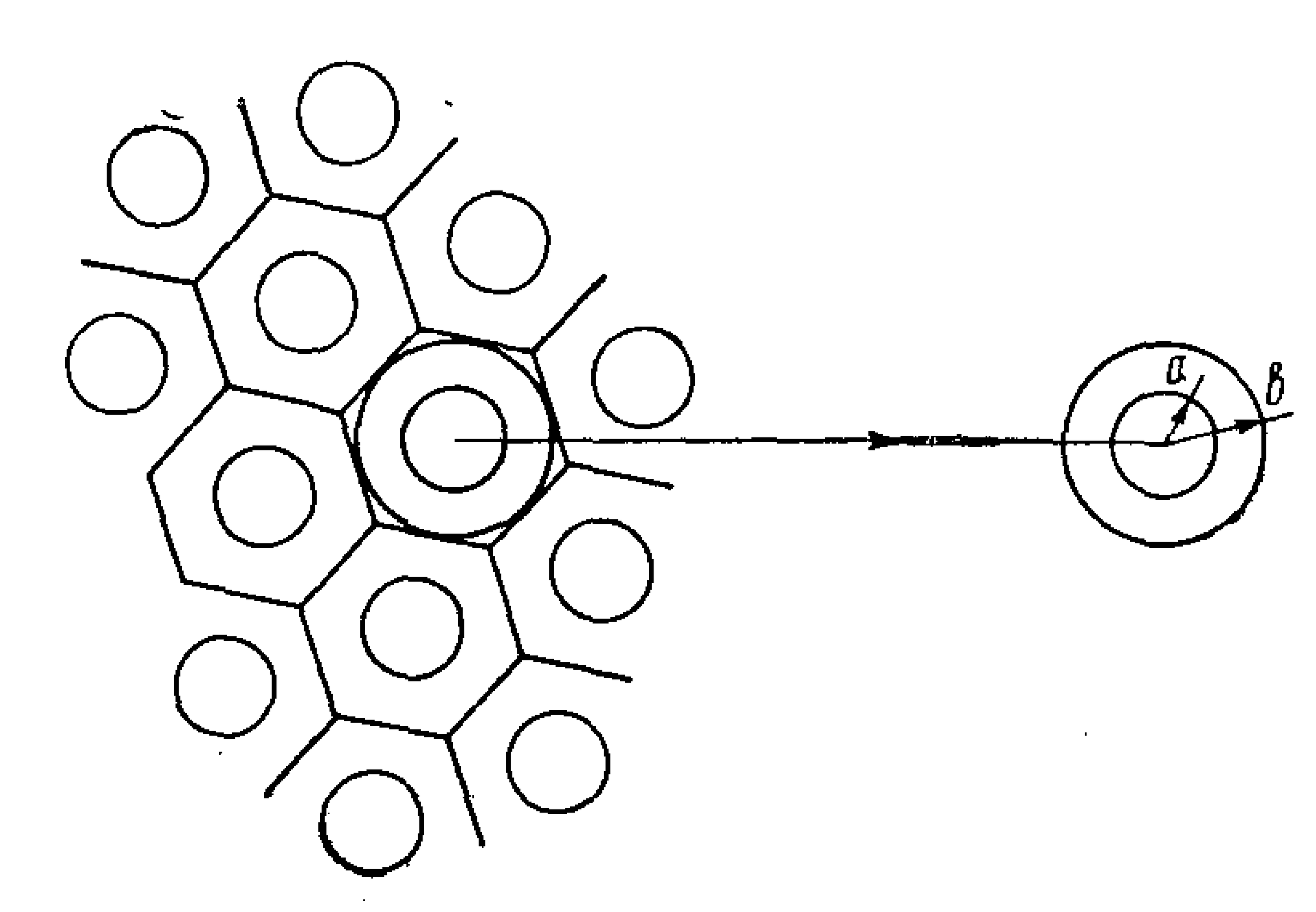


Рис. 1. Расположение частиц в концентрированной дисперсии и деление ее на ячейки (a — радиус частицы, b — радиус ячейки).

Для определения потоков и полей в поровом пространстве нужно задать свойства частиц и дисперсионной среды. При этом никаких специфических для ячеечной модели вопросов не возникает — в ячейке дисперсионная среда и поверхность частицы такие же, как и в исходном поровом пространстве. Однако, кроме свойств частиц и среды, для определения потоков и полей в поровом пространстве диафрагмы нужно задать также и необходимое число условий (потоков и/или сил) на наружных поверхностях мембраны. Так, например, можно задать приложенное к мембране давление, ток через мембрану и значения концентрации соли на наружных поверхностях мембраны. Здесь уже при переходе от реального порового пространства к ячейке возникает специфическая для этого перехода проблема: как в граничных условиях на наружной поверхности ячейки (при $r=b$) отразить заданность сил и потоков на поверхностях, ограничивающих диафрагму?

Решение этой проблемы заключается в нахождении соответствия между «ячеечными» силами и потоками (некоторыми величинами, выражающимися через распределение локальных полей и потоков на наружной поверхности ячейки) — и потоками и силами, характеризующими мембрану как целое. При решении чисто гидродинамической задачи, для которой применялась ячеечная модель, это соответствие устанавливалось произвольно, без специального обоснования. Однако при рассмотрении мембраны, в которой под влиянием нескольких термодинамических сил возникают несколько потоков, обнаруживаются ограничения, которым должен быть подчинен выбор ячеечных сил и потоков. Необходимо также установить связь между ними и интегральными силами и потоками (т. е. характеризующими мембрану в целом). Во-первых, ячеечные силы и потоки должны быть выбраны так, чтобы выполнялись соотношения симметрии Онзагера. Для этого выражение для возникновения энтропии $\dot{S}$ в ячейке через ячеечные силы Φ_i и потоки I_i должно иметь вид

$$\dot{S} = -\frac{1}{T}\sum_i \Phi_i I_i.$$

Во-вторых, правильно определенная связь потоков с силами должна обеспечивать получение на базе ячеечной модели правильных формул для эффектов, нечувствительных к деталям взаимного расположения частиц, поскольку в ячеечную модель входят только радиус частиц и объемная доля. Таковой является формула Смолуховского для электроосмотического переноса через мембрану из частиц с тонким двойным слоем при малых значениях ξ-потенциала и формула для электропроводности разбавленной суспензии [8].

Выражения для ячеечных сил и потоков, удовлетворяющие перечисленным выше требованиям, взаимосвязь между ними и интегральными силами и потоками, найдены в [7]. Далее приводим данные из [7], которые в дальнейшем будут использованы:

Градиент «ячеечного» электрического потенциала

$$\Phi_2 = \frac{RT}{F}\frac{\tilde{\varphi}_1|_{r=b}}{b\cos\theta}, \qquad (1)$$

где $\tilde{\varphi}_1$ — локальный безразмерный «потоковый» потенциал.

Градиент «ячеечного» химического потенциала

$$\Phi_3 = RT\,\frac{\tilde{c}_1|_{r=b}}{b\cos\theta}\left(\frac{1}{z^+}+\frac{1}{z^-}\right), \qquad (2)$$

где $z^\pm$ — валентность катионов и анионов, $\tilde{c}_1$ — локальная безразмерная «потоковая» концентрация электролита.

Ячеечный электрический ток

$$I_2 = \frac{i_r|_{r=b}}{\cos\theta}, \qquad (3)$$

где $\vec{i} = F(z^+\vec{j}^+ - z^-\vec{j}^-)$ — локальный электрический ток, F — постоянная Фарадея;

$$\vec{j}^\pm = -\frac{D^\pm c_0}{z^\pm}(\vec{\nabla}\tilde{c}_1 \mp z^\pm\vec{\nabla}\tilde{\varphi}_1)\exp(\mp z^\pm\tilde{\varphi}_2) + \frac{c_0}{z^\pm}(\exp(\mp z^\pm\tilde{\varphi}_2)-1)\vec{v} \qquad (4)$$

$\vec{j}^\pm$ — локальные потоки ионов ($D^\pm$ — коэффициент диффузии; c_0 — нормальная концентрация электролита, равновесная с концентрацией в ячейке; $\vec{v}$ — скорость течения жидкости; $\tilde{\varphi}_2$ — ло-

кальный безразмерный квазиравновесный потенциал).

Ячеечный избыточный поток электролита

$$I_3 = \frac{j_r|_{r=b}}{\cos\theta}, \tag{5}$$

где $\vec{j} = \frac{z^+z^-}{z^+ + z^-}(\vec{j}^+ + \vec{j}^-)$ — локальный избыточный поток электролита. Понятие избыточного потока электролита I_3, использованное в [3] для анализа обратного осмоса, по существу совпадает с диффузионным потоком вещества, используемым в термодинамике необратимых процессов [9] и удобно в практических вычислениях. Физический смысл I_3 — разность полного потока электролита и тривиального конвективного потока $c_0\vec{V}$; в процессе обратного осмоса именно через I_3 выражается задержка.

Поток объема

$$I_1 = \frac{v_r|_{r=b}}{\cos\theta}. \tag{6}$$

Приведенные здесь значения «ячеечных» потоков и сил для гидродинамической ячеечной модели Кувабары, как показано в [7], равны соответствующим интегральным силам и потокам для мембраны.

Полные перепады электрического и химического потенциалов на мембране выражаются через градиенты соответствующих ячеечных величин следующим образом:

$$\Delta\varphi \equiv \varphi_{20} - \varphi_{10} = \Phi_2 L, \tag{7}$$

$$\Delta\mu \equiv RT\left(\frac{c_{20} - c_{10}}{c_{10}}\right) = \Phi_3 L, \tag{8}$$

где φ_{20}, c_{20} — значения потенциала и концентрации на выходе из мембраны, φ_{10} и c_{10} — на входе в нее, L — толщина мембраны.

Эти соотношения будут справедливыми, если все ячейки в мембране находятся примерно в одинаковых условиях , т. е. когда

$$|c_{20} - c_{10}| \ll c_{10}. \tag{9}$$

Возможно также, что соотношение (9) не выполняется для всей мембраны, однако ее можно разбить на такие слои толщиной $\Delta x \ll L$ (при этом $\Delta x \gg b$), что для каждого из них выполняется аналогичное (9) соотношение

$$|c(x + \Delta x) - c(x)| \ll c(x).$$

В этом случае изменение электрического и химического потенциалов $\delta(\Delta\varphi)$ и $\delta(\Delta\mu)$ в каждом таком слое можно представить аналогично (7) и (8)

$$\delta(\Delta\varphi) = \Phi_2(x)\,\Delta x,$$

$$\delta(\Delta\mu) = \Phi_3(x)\,\Delta x.$$

Тогда полные перепады потенциалов по мембране будут иметь вид

$$\Delta\varphi = \int_0^L \Phi_2(x)\,dx,$$

$$\Delta\mu = \int_0^L \Phi_3(x)\,dx.$$

Чтобы определить величины потоков и сил (1, 2, 3, 5), необходимо решить два уравнения для потоков, определяемых по (5)

$$\operatorname{div}\vec{j}^{\pm} = 0, \tag{10}$$

совместно с четырьмя краевыми условиями: два из них суть

$$j_r^{\pm}|_{r=a} = 0, \tag{11}$$

два других выбираются из пар (1,3), (2,5) в зависимости от макроскопических условий протекания процесса (например, в обратном осмосе $I_2=0$ и либо $\Phi_3=0$, либо $I_3=0$). Двух уравнений (10), вообще говоря, недостаточно для определения трех величин — потенциала и двух значений концентрации; необходимо еще уравнение Пуассона для потенциала. Можно, однако, обойтись без решения последнего уравнения, воспользовавшись принципом локального равновесия из [9].

Разобьем потенциал $\tilde{\varphi}$ на потоковую $\tilde{\varphi}_1$ и квазиравновесную $\tilde{\varphi}_2$ части:

$$\tilde{\varphi} = \tilde{\varphi}_1 + \tilde{\varphi}_2 \tag{12}$$

и концентрацию ионов $c^{\pm}$ представим в виде

$$c^{\pm} = \frac{c_0}{z^{\pm}}(1 + \tilde{c}_1)\exp(\mp z^{\pm}\tilde{\varphi}_2). \tag{13}$$

Выражения (13) являются определениями квазиравновесного потенциала $\tilde{\varphi}_2$ и потоковой концентрации $\tilde{c}_1$. Градиент потенциала $\tilde{\varphi}_2$ и части градиентов $c^{\pm}$, связанные с градиентом $\tilde{\varphi}_2$ в (13), не вносят вклада в локальные потоки (4), и поэтому потоковые величины $\tilde{\varphi}_1$ и $\tilde{c}_1$ можно определить из (10), а для определения $\tilde{\varphi}_2$ необходимо решать уравнение Пуассона.

Если рассматривать только линейные явления переноса, то в $\tilde{\varphi}_2$ достаточно знать только чисто равновесную часть, нахождение которой представляет собой независимую задачу (в дебаевском приближении эта задача решена в [10]).

Таким образом, система выражений (1—11) позволяет находить ячеечные кинетические ко-

эффициенты в обратном осмосе. В эту систему необходимо еще ввести определение ячеечного давления и уравнения Стокса для локальной скорости. Однако для наших целей достаточно считать, что скорость задана (в рамках гидродинамической ячеечной модели Кувабары она вычислена в [10]).

Качественный анализ обратного осмоса. Сформулируем теперь задачу об обратном осмосе. Предположим, что электролит симметричен ($z^+=z^-=1$; $D^+=D^-=D$, где D — коэффициент диффузии), ξ-потенциал частиц мал (таков, что справедливо приближение Дебая); на толщину двойного слоя (ДС) $\varkappa^{-1}$ не будем накладывать никаких ограничений. Задержка электролита R в такой системе пропорциональна $\tilde{\xi}^2$. Это легко показать в самом общем виде без использования ячеечного метода.

Прежде всего, если коэффициенты диффузии для анионов и катионов одинаковы, то разложение в ряд функции $\tilde{\varphi}_1$ по ξ-потенциалу будет иметь только нечетные степени по ξ, а функции $\tilde{c}_1$ и $\vec{v}$ — только четные. Это следует из того, что для симметричного электролита при замене знака заряда частиц на противоположный потенциал течения должен также изменить знак, а перепад концентрации и скорость течения не должны изменяться.

Таким образом, перепад концентрации, возникающий при течении жидкости, является четной функцией ξ; поскольку этот перепад отсутствует для незаряженной мембраны, то разложение его в ряд по ξ-потенциалу начинается с члена $O(\tilde{\xi}^2)$.

В имеющихся работах по теории обратного осмоса не ставится вопрос о знаке возникающего перепада концентрации (характеризуемого обычно величиной задержки R). Положительный знак R (соответствующий опреснению вытекающего из мембраны раствора) считался очевидным и не требующим обоснования. Как показано далее (см. формулы (34—35)), величина R положительна лишь при достаточно сильном перекрытии ДС соседних частиц (или, что то же самое, достаточно сильном перекрытии ДС в центре прямого капилляра). Такое поведение задержки не связано с геометрией мембраны и могло бы быть получено на основе модели прямых капилляров. Если перекрытие мало, то задержка отрицательна, т. е. происходит концентрирование вытекающего из мембраны раствора.

Физическая причина такого явления ясна из следующих рассуждений; изменение концентрации возможно за счет конвективного переноса избытка соли, адсорбированного заряженной мембраной, и переноса электролита в области ДС под действием поля потенциала течения. Избыточный конвективный поток не меняется при изменении радиуса капилляра (при $\varkappa a \gg 1$), а поле потенциала течения убывает с увеличением радиуса, поскольку повышается электропроводность капилляра. Поэтому в достаточно широком капилляре можно пренебречь вкладом в задержку потенциала течения; при этом $R<0$; с ростом толщины ДС роль потенциала течения растет, и, как будет видно из (32—33), при $\varkappa a \to 0$ его вклад вдвое превышает вклад конвективного потока и $R>0$.

В общем случае (при произвольных Ре) задержка зависит еще и от числа Пекле $\mathrm{Pe}=\frac{I_1 L}{D}$. В данной работе будут рассмотрены предельные случаи $\mathrm{Pe} \ll 1$ и $\mathrm{Pe} \gg 1$.

Чтобы получить первый член в разложении R в ряд по ξ-потенциалу, необходимо знать равновесный потенциал ДС с точностью до членов $O(\tilde{\xi})$. В этом смысле предлагаемая теория обратного осмоса является дебаевской. Аналогичная задача решалась в [11], однако, предложенный там метод вычислений является непоследовательным: авторы не накладывают ограничений на величину ξ-потенциала и при этом не учитывают поляризации ДС отдельной сферической частицы. В рамках теории [11] вклад в задержку, пропорциональный $\tilde{\xi}^4$, связан только с наличием в равновесном потенциале ДС членов $O(\tilde{\xi}^3)$. На самом деле существуют еще вклады порядка $O(\tilde{\xi}^4)$, обусловленные поляризацией ДС и изменением поля скорости за счет ионоосмотического течения. Конечная формула для задержки, полученная в [10], ошибочна: из нее следует конечность R при $\tilde{\xi}=0$, если $\alpha \neq 0$.

Решение уравнений для потоков. В соответствии с ячеечным методом для нахождения макроскопических величин, необходимо сначала найти распределения потенциала $\tilde{\varphi}_1$ и концентрации $\tilde{c}_1$ в ячейке (распределение скорости будем считать заданным). Поправки к скорости, обусловленные влиянием потенциала течения, имеют порядок $O(\tilde{\xi}^2)$ и, как будет показано далее, не дадут вклада в задержку. Для этого используем уравнения непрерывности для потоков ионов (10):

$$\operatorname{div}[\exp(\mp\tilde{\varphi}_2)(-D\vec{\Delta}\tilde{c}_1 \mp D\vec{\nabla}\tilde{\varphi}_1 + \vec{v})] = 0. \quad (14)$$

Разложим все функции, кроме $\vec{v}$, в (14) в ряды по ξ-потенциалу с точностью до $O(\tilde{\xi}^2)$; при этом два уравнения (14) дадут два уравнения (15 и

16), из которых в первом собраны члены $0(\tilde{\xi})$, а во втором — члены $O(\tilde{\xi^2})$:

$$\Delta\tilde{\varphi}_1 = -\operatorname{div}(\tilde{\varphi}_{eq}\vec{v}/D), \quad (15)$$

$$\Delta\tilde{c}_1 = \vec{\nabla}\tilde{\varphi}_1 \cdot \vec{\nabla}\tilde{\varphi}_{eq} \quad (16)$$

и где $\tilde{\varphi}_{eq}$ — равновесный потенциал ДС по [10]. Чтобы определить $\tilde{c}_1$ с точностью до $O(\tilde{\xi^2})$, достаточно знать $\tilde{\varphi}_1$ с точностью до $O(\tilde{\xi})$. Поскольку $\tilde{\varphi}_{eq} \sim \tilde{\xi}$, из (15) следует, что ионоосмотические поправки к скорости порядка $O(\xi^2)$ дают вклад в $\tilde{\varphi}_1$ порядка $O(\tilde{\xi^3})$. Граничные условия (11) также разложим по ξ-потенциалу:

$$\left.\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial r}\right|_{r=a} = 0, \quad (17)$$

$$\left.\frac{\partial\tilde{c}_1}{\partial r}\right|_{r=a} = 0. \quad (18)$$

В соответствии со сказанным ранее, необходимы еще два условия, отражающие заданные значения макроскопических величин. В режиме обратного осмоса макроскопический электрический ток равен нулю

$$I_2 = 0. \quad (19)$$

Это условие при $\tilde{\xi} \ll 1$ с учетом (3), (4) и (6) можно преобразовать к виду

$$-\frac{D}{\cos\theta}\left.\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial r}\right|_{r=b} - \tilde{\varphi}_{eq} I_1 |_{r=b} = 0. \quad (20)$$

Кроме того, при обратном осмосе имеет место условие [4]

$$R \equiv \frac{c_{10}-c_{20}}{c_{10}} = -\frac{I_3}{c_{10}I_1}, \quad (21)$$

где c_{10} и c_{20} — концентрация электролита до и после мембраны. Условию (21), вообще говоря, нельзя придать очень удобный для вычисления вид условия, заданного на границе ячейки (подобно тому как (19) преобразуется в (20)). Для использования (21), в общем случае необходимо решать нелинейное дифференциальное уравнение первого порядка для концентрации. Однако в пределе $\mathrm{Pe} \ll 1$ и $\mathrm{Pe} \gg 1$ (21) допускает большие упрощения. Эти упрощения основаны на том, что при $\mathrm{Pe} \ll 1$ $R \sim \mathrm{Pe}$, а при $\mathrm{Pe} \gg 1$ $R = \mathrm{const}$ и не зависит от Pe. Правая и левая части (21) по-разному зависят от Pe (или, что то же самое, от скорости): поскольку I_3 и разность $c_{10}-c_{20}$ пропорциональны скорости I_1, то правая часть от скорости не зависит, а левая часть пропорциональна ей.

При малых Pe можно ограничиться первыми (линейными по Pe) членами разложения величин I_3, I_1, $c_{10}-c_{20}$, входящих в (21). Концентрация c_{10} на входе в мембрану не зависит от Pe (если пренебречь концентрационной поляризацией). Задержка R при малых Pe линейна по скорости (а значит — по Pe).

Подставив первые члены разложения перечисленных величин по Pe в (21) и умножив все члены на Pe, уравняв коэффициенты при Pe и $(\mathrm{Pe})^2$, получим соответственно

$$I_3 = 0 \quad (22)$$

и

$$R = \frac{c_{10}-c_{20}}{c_{10}}. \quad (23)$$

Важно понять, что (22) означает равенство нулю не всего потока I_3, а только первого члена в разложении I_3 по степеням Pe; зная первые члены в разложении по Pe величин $\tilde{\varphi}_1$, $\tilde{c}_1$, мы сможем определить и первый член в разложении R по Pe.

Соотношение (22) можно преобразовать (с учетом (4) и (5)), подобно (19), к виду

$$-\frac{D}{\cos\theta}\left.\frac{\partial\tilde{c}_1}{\partial r}\right|_{r=b} + \frac{D\tilde{\varphi}_{eq}}{\cos\theta}\left.\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial r}\right|_{r=b} + \left.\frac{\tilde{\varphi}_{eq}^2 I_1}{2}\right|_{r=b} = 0 \quad (24)$$

и использовать в качестве четвертого граничного условия при $\mathrm{Pe} \ll 1$.

Формулу (23) для задержки также можно выразить через ячеечные величины

$$R = -\frac{L\Phi_3}{2RT}. \quad (25)$$

Переход от (23) к (25) возможен в силу линейности профиля концентрации по сечению мембраны при $\mathrm{Pe} \ll 1$ (этот факт установлен в [4]). Формула (25) означает, что полный перепад концентрации по сечению мембраны равен перепаду на одной ячейке $\tilde{c}_1|_{r=b}/b\cos\Theta$, умноженному на число слоев ячеек (L/b).

При больших значениях числа Pe диффузионные процессы могут конкурировать с конвективным переносом лишь в узкой зоне вблизи выходной поверхности мембраны (толщина этой зоны имеет порядок L/Pe). В остальной части мембраны концентрация, усредненная по объемам, включающем много ячеек, но малым по сравнению с толщиной мембраны, оказывается постоянной. Поскольку все ячейки в пределах основной части мембраны находятся в одинаковых условиях, постоянство концентрации выражается в равенстве нулю ячеечного градиента концентрации Φ_3. При этом, однако, в ячейке возможны градиенты локальной концентрации.

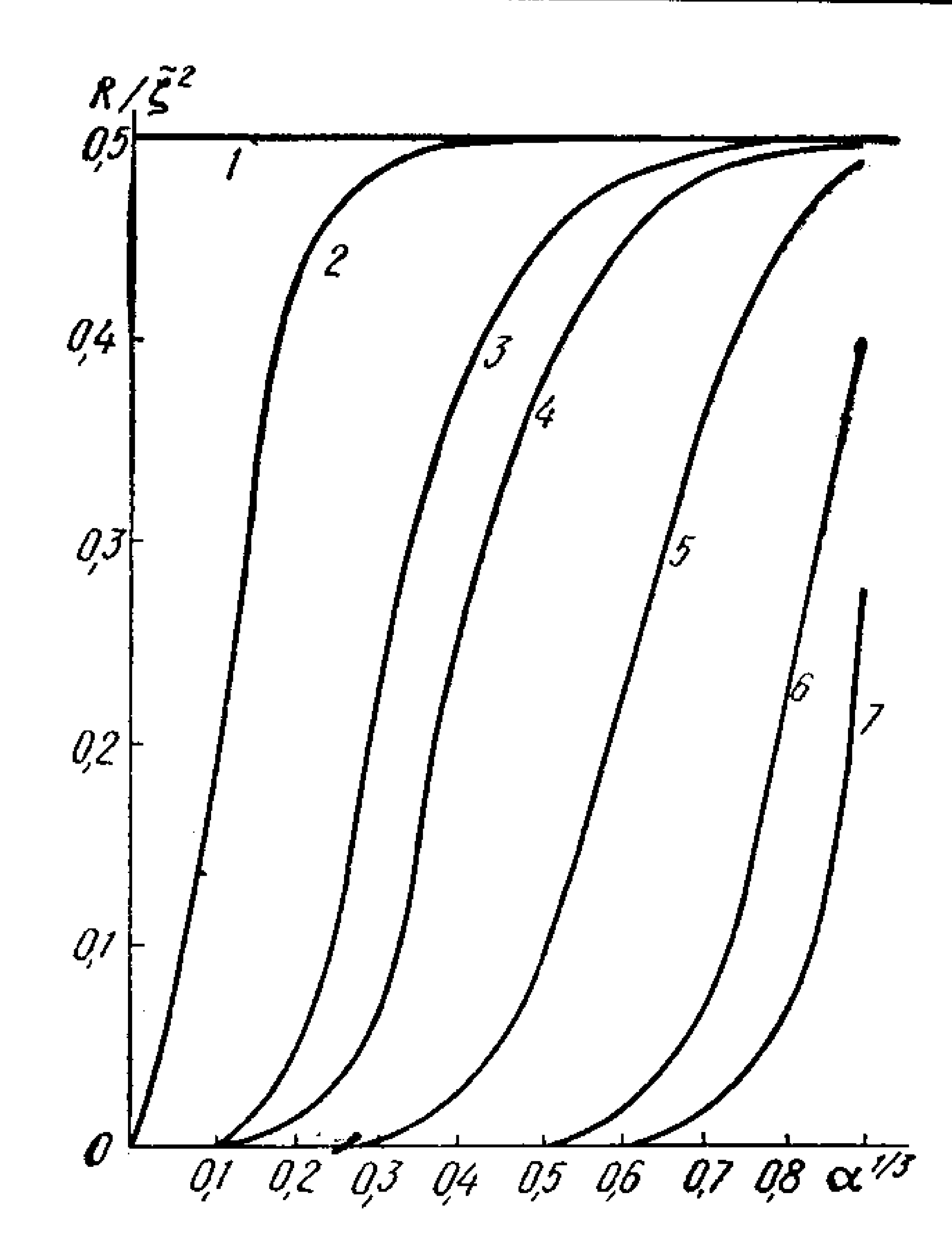


Рис. 2. Зависимость задержки R электролита r от объемной доли α частиц в дисперсии при различных значениях 0 (*1*); 0,05 (*2*); 0,3 (*3*); 0,5 (*4*); 1,5 (*5*); 5 (*6*) и 9 (*7*).

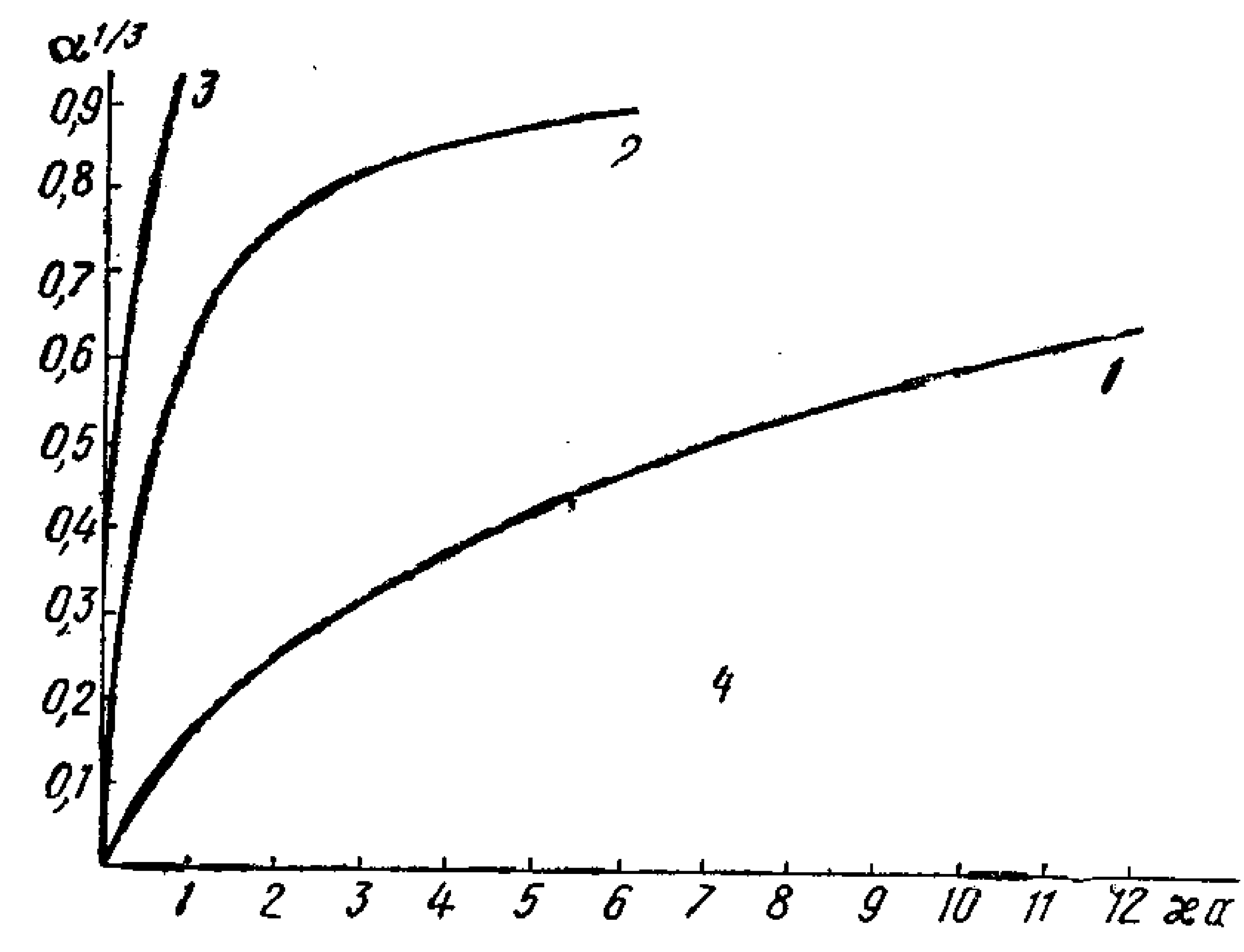


Рис. 3. Линии уровня функции $R=R(\alpha, \varkappa a)$: 0 (*1*); $0{,}7R_{\max}$ (*2*); $0{,}98R_{\max}$ (*3*); область, где $R<0$ (*4*).

Это связано с тем, что число Pe_l, характеризующее ячейку $\left(\mathrm{Pe}_l=\frac{I_1 b}{D}\right)$, может быть меньше единицы, даже когда $\mathrm{Pe}\gg 1$ и

$$\frac{c_{10}-c_{20}}{c_{10}}=0. \quad (26)$$

Все замечания о смысле уравнения (22) относятся и к (26). Физически оно означает, что в основном объеме мембраны градиент концентрации отсутствует и весь перепад сосредоточен в тонком слое (толщиной порядка D/I_1) у выходной стороны мембраны. Переходя в (26) от интегральных величин к ячеечным, получим

$$\frac{\Phi_3}{C_{10}}\equiv\frac{\tilde{c}_1|_{r=b}}{b\cos\theta}=0. \quad (27)$$

Это и есть четвертое граничное условие при $\mathrm{Pe}\gg 1$. Значение задержки (точнее, первый член в разложении R в ряд по Pe^{-1}, не зависящий от Pe), можно найти из соотношения

$$R=-\frac{I_3}{c_{10}I_1}, \quad (28)$$

где

$$\frac{I_3}{c_{10}}=-D\frac{\partial\tilde{c}_1}{\partial r}\bigg|_{r=b}+D\tilde{\varphi}_{eq}\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial r}\bigg|_{r=b}+\frac{\tilde{\varphi}_{eq}^2 I_1}{2}\bigg|_{r=b}, \quad (29)$$

а (29) получено из (5) при подстановке в него (4) и последующем разложении в ряд по ξ.

Благодаря симметричности электролита, потенциал $\tilde{\varphi}_1$ (если не учитывать члены $O(\tilde{\xi}^3)$ не зависит от концентрационных явлений (это видно и из (15)). Поэтому решение уравнения (15), имеющее вид

$$\tilde{\varphi}_1=-\left(1+\frac{a^3}{2r^3}\right)\frac{r}{3D(1-\alpha)}\int_a^b\tilde{\varphi}_{eq}\frac{\partial}{\partial x}\times$$
$$\times\left(v_r\left(1+\frac{2x^3}{b^3}\right)\right)dx-\frac{r}{3D}\int_a^r\left(1-\frac{x^3}{r^3}\right)v_r\frac{\partial\tilde{\varphi}_{eq}}{dx}dx, \quad (30)$$

не зависит от Pe. Решение (16) имеет вид

$$\tilde{c}_1=\cos\theta\cdot\frac{2Hr}{a^3}\left(1+\frac{a^3}{2r^3}\right)+\frac{r}{3}\int_a^r\left(1-\frac{x^3}{r^3}\right)\times$$
$$\times\frac{d\tilde{\varphi}_{eq}}{dx}\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial x}dx, \quad (31)$$

где

$$H=-\frac{a^3}{2(1-\alpha)}\left[\frac{I_1\tilde{\varphi}_{eq}^2(b)}{2D}+\frac{1}{3\cos\theta}\int_a^b\left(1+\frac{2x^3}{b^3}\right)\times\right.$$
$$\left.\frac{d\tilde{\varphi}_{eq}}{dx}\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial x}dx\right] \text{ при } \mathrm{Pe}\ll 1,$$
$$H=-\frac{a^3}{6(1+\alpha/2)\cos\theta}\int_a^b\left(1-\frac{x^3}{b^3}\right)\frac{d\tilde{\varphi}_{eq}}{dx}\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial x}dx,$$
$$\text{при } \mathrm{Pe}\gg 1.$$

Соответственно и задержка равна

$$R=-L\left[\frac{I_1\tilde{\varphi}_{eq}^2(b)}{2D}\left(\frac{1+\alpha/2}{1-\alpha}\right)+\frac{1}{\cos\theta(1-\alpha)}\times\right.$$
$$\left.\times\int_a^b\tilde{\varphi}_{eq}\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{x^3}{b^3}\right)\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial x}\right]dx\right] \quad \text{при} \quad \mathrm{Pe}\ll 1, \quad (32)$$

$$R=-\frac{D}{I_1}\left[\frac{I_1\tilde{\varphi}_{eq}^2(b)}{2D}+\frac{1}{(1+\alpha/2)\cos\theta}\times\right.$$
$$\left.\times\int_a^b\tilde{\varphi}_{eq}\frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{x^3}{b^3}\right)\frac{\partial\tilde{\varphi}_1}{\partial x}\right]dx\right]\ \text{при}\ \mathrm{Pe}\gg 1. \quad (33)$$

Анализ формул. Формулы (32—33) дают решение поставленной задачи. Входящие в них интегралы в принципе сводятся к элементарным функциям и интегральной экспоненте, однако пользоваться такими выражениями неудобно. Простые аналитические выражения могут быть получены в двух предельных случаях $\varkappa a\ll 1$ и $\varkappa a\gg 1$.

Воспользовавшись выражением для $\tilde{\varphi}_{eq}$ в ячеечной модели [9], получим

$$\tilde{\varphi}_{eq}=\tilde{\xi}\exp(-\varkappa(r-a))+O\left(\frac{1}{\varkappa a}\right)\ \text{при}\ \varkappa a\gg 1,$$

$$\tilde{\varphi}_{eq}=\tilde{\xi}+O(\varkappa a)\ \text{при}\ \varkappa a\ll 1.$$

Когда $\varkappa a\gg 1$,

$$R=-\frac{\tilde{\xi}^2}{(\varkappa a)^2}\mathrm{Pe}\cdot\frac{3\alpha S(\alpha)}{8(1-\alpha)}\ \text{при}\ \mathrm{Pe}\ll 1, \quad (34)$$

$$R=-\frac{\tilde{\xi}^2}{(\varkappa a)^2}\cdot\frac{3\alpha S(\alpha)}{8(1+\alpha/2)}\ \text{при}\ \mathrm{Pe}\gg 1, \quad (35)$$

где $S(\alpha)=\dfrac{a^2}{I_1\cos\theta}\dfrac{\partial^2 V_r}{\partial r^2}\Big|_{r=a}>0.$ Если $\varkappa a\ll 1$,

$$R=\frac{\tilde{\xi}^2}{2}\mathrm{Pe}\left(\frac{1+\alpha/2}{1-\alpha}\right)\text{при}\ \mathrm{Pe}\ll 1, \quad (36)$$

$$R=\frac{\tilde{\tilde{\xi}}^2}{2}\ \text{при}\ \mathrm{Pe}\gg 1. \quad (37)$$

Формула (37) по существу полностью совпадает с формулой из [4] для соответствующего предельного случая — сильного перекрытия ДС и большого числа Пекле. Задержка при этом не зависит от объемной доли, но при конечных значениях Pe задержка растет с уплотнением мембраны (при постоянном значении ξ-потенциала).

Для иллюстрации применения формулы (33) был проведен численный расчет задержки $R(\varkappa a,\ \alpha)$ (рис. 2, 3). Интересно отметить закономерность, выявленную при расчете: определенному значению отношения $R/R_{\max}$ ($R_{\max}=\tilde{\tilde{\xi}}^2/2$— максимальная задержка, возможная при данном ξ-потенциале) соответствует определенное значение величины $\varkappa(b-a)$, иначе говоря, определенная степень перекрытия ДС соседних частиц. Так, значению $R=0$ соответствует $\varkappa(b-a)\approx 7$; $R=0{,}7\,R_{\max}$—$\varkappa(b-a)=0{,}7$; $R=0{,}9\ R_{\max}$—$\varkappa(b-a)=0{,}22$. Наличие такой связи ясно показывает, что именно степень перекрытия ДС определяет задержку.

1. *Мартынов Г. А., Старов В. М., Чураев Н. В.* К теории мембранного разделения растворов. 1. Постановка задачи и решение уравнений переноса.— Коллоид. журн., 1980, 42, № 3, с. 389—400.
2. *Мартынов Г. А., Старов В. М., Чураев Н. В.* К теории мембранного разделения растворов. 2. Анализ полученных решений.— Коллоид. журн., 1980, 42, № 4, с. 657—665.
3. *Шилов В. Н., Мищук Н. А.* Феноменологическое описание задержки электролита при обратном осмосе.— В кн.: Физика молекул. Киев, 1980, с. 85—97.
4. *Electrokinetic* Salt regection in hyperfiltration through porous materials. Theory and experiment / Jacazio G., Probstein R. F., Sonin A. et al.— J. Phys. Chem., 1972, 76, N 26, p. 4015—4023.
5. *Dresner L.* Ionic Transport through porous ion-exchange membranes in hyperfiltration and piezodialysis.— Desalination, 1974, 15, N 1, p. 109—125.
6. *Духин С. С., Князькова Т. В.* Коллоидно-электрохимические аспекты формирования динамических мембран. Однослойные коллоидные мембраны.— Коллоид. журн., 1980, 42, № 1, с. 31—42.
7. *Шилов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б.* Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. 1. Применение метода термодинамики необратимых процессов к ячеечной модели концентрированной дисперсии.— Коллоид. журн., 43, № 3, с. 540—546.
8. *Духин С. С., Дерягин Б. В.* Электрофорез.— М.: Наука, 1976.— 326 с.
9. *Мазур С. де Гроот П.* Неравновесная термодинамика.— М.: Мир, 1964.— 456 с.
10. *Levine S., Neale G., Epstein N.* The prediction of electrokinetic phenomena with in multiparticle systems. 2. Sedimentation potential.— J. Coll. Int. Sci., 1976, 57, N 3, p. 424—437.
11. *Mehta G. P., Morse T. F.* Flow through charged membranes.— J. Chem. Phys., 1975, 63, N 5, p. 1877—1888.

Институт коллоидной химии
и химии воды им. А. В. Думанского
АН УССР, г. Киев

Поступила
10.11.1980 г.